

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196849

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/02	L B J			
B 2 9 C 73/22				
C 0 8 K 5/11	K D B			
C 0 8 L 27/06	L E M			
// B 2 9 K 9:00				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-283534

(22) 出願日 平成6年(1994)11月17日

(31) 優先権主張番号 1 5 4 0 5 3

(32) 優先日 1993年11月18日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590002976

ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバ
ー・カンパニーTHE GOODYEAR TIRE &
RUBBER COMPANYアメリカ合衆国オハイオ州44316-0001,
アクロン, イースト・マーケット・ストリ
ート 1144

(72) 発明者 ユン・ダン・ゴク

フランス共和国94450 リメイユ・ブルヴ
ァーズ, アレ・ドウ・セドール 64

(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低い圧縮永久歪を有するゴム状ブレンド

(57) 【要約】

【目的】 低い圧縮永久歪を有するゴム状ブレンドを提供する。

【構成】 本発明は、寸法安定性、低い圧縮永久歪、顕著なシール特性及び良好な低温柔軟性を含む、車体シール及び建築業用途のための優秀な特性を有する組成物を製造するための、ポリ塩化ビニルと容易にブレンドできる高度に架橋されたニトリルゴム組成物であって、

(1) (a) 1, 3-ブタジエン、(b) アクリロニトリル、及び(c) 架橋剤から誘導される繰返し単位を有する高度に架橋されたニトリルゴム、ここで前記高度に架橋されたニトリルゴムは約50〜約120のムーニー粘度、約10%未満の膨潤指数、10%未満のミル収縮、及び90%より大きいゲル含量を有する；並びに

(2) 可塑剤約1〜約30 phrを含んで成ることを特徴とする、前記高度に架橋されたニトリルゴム組成物を開示する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 寸法安定性、低い圧縮永久歪、及び顕著なシール特性を含む、シール及びガスケットのための優秀な特性を有する組成物を製造するための、ポリ塩化ビニルとブレンドできる高度に架橋されたニトリルゴム組成物であって、

(1) (a) 1, 3-ブタジエン、(b) アクリロニトリル、及び(c) 架橋剤から誘導される繰返し単位を有する高度に架橋されたニトリルゴム、ここで前記高度に架橋されたニトリルゴムは約50～約120のムーニー粘度、10%未満の膨潤指数、10%未満のミル収縮、及び90%より大きいゲル含量を有する；並びに(2) 可塑剤約1～約30phrを含んで成ることを特徴とする、前記高度に架橋されたニトリルゴム組成物。

【請求項2】 (1) ポリ塩化ビニル、(2) ポリ塩化ビニル100部あたり可塑剤約20～約120部、

(3) 安定剤約1～約3部、及び(4) ポリ塩化ビニル100部あたり請求項1記載の高度に架橋されたニトリルゴム組成物約5～約300部を含んで成ることを特徴とする、自動車車体シール用途に有用なゴム状組成物。

【請求項3】 高度に架橋されたニトリルゴム中の繰返し単位が(a) 1, 3-ブタジエン約45～約79重量%、(b) アクリロニトリル約20～約50重量%、及び(c) 架橋剤約0.5～約5重量%から誘導されることを特徴とし、高度に架橋されたニトリルゴムが約95%より大きいゲル含量、約7%未満の膨潤指数、約8%未満のミル収縮、及び約55～約110のムーニー粘度を有する、請求項1記載の高度に架橋されたニトリルゴム組成物。

【請求項4】 架橋剤が、エチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、及び1, 4-ブタンジオールジメタクリレートより成る群から選択されることを特徴とする、請求項3記載の高度に架橋されたニトリルゴム組成物。

【請求項5】 高度に架橋されたニトリルゴム組成物と混合される可塑剤がポリ塩化ビニル中で優秀な相溶性及び分散挙動を有する、請求項2記載の高度に架橋されたニトリルゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 自動車車体用途（窓、ボンネット、トランク及びドア等）、及び建築用途（窓ガラス用ガスケット及び耐候ストリップ等）のためのシールは寸法的に安定性で、低い圧縮永久歪を与え、そして広い温度範囲において顕著なシール特性を提供するべきである。そのようなシールは雑音、風、及び水を閉め出す一方長期間の紫外線抵抗を与えることができなければならない。同時に該シールに使用される材料は特別の用途に必要な程度の柔軟性を与えなければならない。自動車及

2

びトラック用の窓及びドア用の耐候ストリップはそのようなシールのための高体積用途である。しかし、本質的に同じ特性を与えるシールがサンルーフのシール、ハンドルガスケット、窓スペーサー、窓ガイド、錠前シール、フロントガラスワイパーのピボットシール用に、並びに窓用透明ガスケット及び耐候シールのような建築用途において必要である。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】 ニトリルゴム（NG）とポリ塩化ビニル（PVC）とのゴム状ブレンドはときどき自動車車体用途のシールにおいて使用されている。ニトリルゴムはそのようなブレンドに高度の柔軟性を与えるPVCのための永久変性剤としてブレンドに含まれる。しかし、そのようなブレンド中での標準的なニトリルゴムの利用は、典型的には中程度の圧縮永久歪特性を生じるのみである。シールがほとんどの用途において良好な圧縮永久歪を有することが非常に重要である。例えば、水漏れ及び風の雑音に対する改善された抵抗は低い圧縮永久歪を有するシールを利用することによって達成できる。

【0003】 英国特許出願第9214969、9の教示から、低い圧縮永久歪特性は、アゾ化合物及び有機過酸化化物のような遊離基発生剤を介した「動的加硫」として知られる技術を利用することによって改善できる。しかし、この「動的加硫」技術は、必要なアゾ化合物または有機過酸化化物がポリ塩化ビニル樹脂の熱安定性及びニトリルゴムの紫外線抵抗性を減じるという弱点を被る。また、スコーチ及び低い再循環能力につながる加工中の早期の架橋の危険性も増加する。

【0004】 自動車産業は最近、品質を犠牲にすることなく可能である全ての経費減少の方向に向かっている。経費の観点から、ニトリルゴムとポリ塩化ビニルとのブレンドは、自動車車体用シールにおいて広く使用されているより高価な材料の魅力的な代替である。この理由からポリ塩化ビニルとブレンドでき、低い圧縮永久歪を達成する一方、寸法安定性、低温柔軟性、及び顕著なシール特性を維持するニトリルゴムの開発が熱烈に迎えられるだろう。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、自動車及び建築用途のシール及びガスケットの製造における使用のための特性の優れた組合せを有する組成物をつくるために、PVCと容易にブレンドできる高度に架橋されたニトリルゴムに関する。本発明の高度に架橋されたニトリルゴムでつくられたPVCブレンドは優れた分散挙動、寸法安定性、低い圧縮永久歪、顕著なシール特性、及び低温柔軟性を提供する。

【0006】 さらに詳細には、本発明は、寸法安定性、低い圧縮永久歪、顕著なシール特性及び良好な低温柔軟性を含む、シール及びガスケットのための優秀な特性を

3

有する組成物を製造するための、ポリ塩化ビニルとブレンドできる高度に架橋されたニトリルゴム組成物であって、

(1) (a) 1, 3-ブタジエン、(b) アクリロニトリル、及び(c) 架橋剤から誘導される繰返し単位を有する架橋されたニトリルゴム、ここで前記高度に架橋されたニトリルゴムは約50～約120のムーニー粘度、約10%未満の膨潤指数、10%未満のミル収縮、及び90%より大きいゲル含量を有する；並びに(2) 可塑剤約1～約30 phrを含んで成ることを特徴とする、前記高度に架橋されたニトリルゴム組成物を開示する。

【0007】また、本発明は、(1) ポリ塩化ビニル、(2) ポリ塩化ビニル100部あたり可塑剤約20～約120部、(3) 安定剤約1～約3部、及び(4) ポリ塩化ビニル100部あたり、高度に架橋されたニトリルゴム組成物約5～約300部を含んで成る、自動車車体シール用途に有用なゴム状組成物も開示する。ここで、高度に架橋されたニトリルゴム組成物は高度に架橋されたニトリルゴム及び可塑剤約1～約30部を含んで成り、高度に架橋されたニトリルゴムは(a) 1, 3-ブタジエン、(b) アクリロニトリル、及び(c) 架橋剤から誘導される繰返し単位を有し、そして高度に架橋されたニトリルゴムは約50～約120のムーニー粘度、約10%未満の膨潤指数、10%未満のミル収縮、及び90%より大きいゲル含量を有する。このゴム状組成物は所望によって充填剤及び／または加工助剤、滑剤、及び顔料のような追加の慣用成分をも含むことができる。

【0008】本発明はさらに、(1) ポリ塩化ビニル、(2) ポリ塩化ビニル100部あたり液状可塑剤約20～約120部、(3) 安定剤約1～約3部、及び(4) ポリ塩化ビニル100部あたり、高度に架橋されたニトリルゴム組成物約5～約300部を含んで成る、自動車用途のための車体シールを開示し、ここで、高度に架橋されたニトリルゴム組成物は高度に架橋されたニトリルゴム及び可塑剤約1～約30部を含んで成り、高度に架橋されたニトリルゴムが(a) 1, 3-ブタジエン、(b) アクリロニトリル、及び(c) 架橋剤から誘導される繰返し単位を含み、そして前記高度に架橋されたニトリルゴムが約50～約120のムーニー粘度、約10%未満の膨潤指数、10%未満のミル収縮、及び90%より大きいゲル含量を有する。本ブレンドは所望により充填剤及び／または加工助剤、滑剤、及び顔料のような追加の慣用成分を含むことができる。

【0009】本発明の高度に架橋されたニトリルゴムは遊離基乳化重合技術を利用して合成される。これらの高度に架橋されたニトリルゴムは(a) 1, 3-ブタジエン、(b) アクリロニトリル、及び(c) 架橋剤から誘導される繰返し単位を含んで成る。架橋剤は典型的に多官能価アクリレート、多官能価メタクリレートまたはジビニルベンゼンである。使用できる架橋剤の特定の例

4

は、エチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート (TRIM)、ジビニルベンゼン (DVB)、及び1, 4-ブタンジオールジメタクリレートを含む。

【0010】技術的に、本発明の高度に架橋されたニトリルゴムは(a) 1, 3-ブタジエン、(b) アクリロニトリル、及び(c) 架橋剤から誘導される繰返し単位(鎖結合)を含む。これらの繰返し単位はそれらが誘導されるモノマーと、それらがその対応するモノマーより1つ少ない炭素-炭素二重結合を含む点で異なる。すなわち、炭素-炭素二重結合はそのモノマーがゴム状ポリマー内の繰返し単位へと重合される間に消費される。従って、ゴム状ポリマーが種々のモノマーを含むということは実際に、それがそれらのモノマーから誘導される複数の繰返し単位を有することを意味する。

【0011】本発明の高度に架橋されたニトリルゴムは通常(a) ブタジエン約45～約79重量%、(b) アクリロニトリル約20～約50重量%、及び(c) 架橋剤約0.5～約5重量%を含む。そのような高度に架橋されたニトリルゴムは好ましくは(a) ブタジエン約58～約71重量%、(b) アクリロニトリル約28～約38重量%、及び(c) 架橋剤約1～約4重量%を含む。高度に架橋されたニトリルゴムはさらに好ましくは架橋剤約1.5～約3.5重量%を含む。本文節で報告した百分率は高度に架橋されたニトリルゴムの全重量に基づく。

【0012】架橋剤の好ましい量は高度に架橋されたニトリルゴムを合成するとき採用される重合技術によって変化する。一般に、より高いレベルの架橋剤はより低い重合温度を必要とする。同じ理由でより高い重合温度が採用される場合はより低いレベルの架橋剤が必要である。本文節で報告した百分率は高度に架橋されたニトリルゴムの全重量を基準としている。

【0013】多種多様な架橋剤が本発明の重合を実施するのに利用できる。利用できる架橋剤のいくつかの代表的な例は、2価アクリレート、2価メタクリレート、3価アクリレート、3価メタクリレート、及びジビニルベンゼンを含む。1, 4-ブタンジオールジメタクリレートは架橋剤として特に有用であると証明されている。

【0014】本発明の高度に架橋されたニトリルゴムは通常、遊離基重合技術を利用して水性反応媒体中で合成される。所望により、この高度に架橋されたニトリルゴムの合成においてレドックス開始剤の系が採用できる。そのような遊離基乳化重合技術において利用される反応混合物は水、1, 3-ブタジエンモノマー、アクリロニトリルモノマー、適切な遊離基開始剤、架橋剤、連鎖調節剤、及び1以上の乳化剤を含んで成る。

【0015】調節剤は通常はt-ブチルメルカプタンのようなメルカプタンである。連鎖調節剤は通常0.1 phm～1 phm (モノマー100重量部あたりの部

5

数)の範囲内の量で存在する。低い重合温度では比較的低い量の変性剤が必要である。高い重合温度ではより高い量の調節剤が必要である。変性剤のレベルは望まれるゴムムーニー粘度を得るために調節できる。

【0016】この重合技術において利用される反応混合物は通常、反応混合物の全重量を基準として、約10～約80重量%のモノマー（1，3-ブタジエン、アクリロニトリル、及び架橋剤）を含む。反応混合物は好ましくは約20～約70重量%のモノマー、さらに好ましくは約30～約50重量%のモノマーを含む。

【0017】そのようなポリマーの重合において使用される乳化剤は重合の始めに装填されるかまたはだんだん増やして若しくは反応が進行するにつれて比例して添加することができる。一般に、陰イオン性乳化剤系が良い結果を与えるが、一般的なタイプの陰イオン、陽イオン性または非イオン性乳化剤のいずれもこの重合において採用し得る。

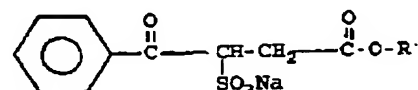
【0018】この乳化重合技術において利用される水性反応混合物の製造において、約1～約6 phm（モノマー100重量部あたりの重量部数）の乳化剤が利用される。約1 phm未満の界面活性剤の使用はラテックスの不安定につながり得ることが認められている。一方、約6 phmより多い界面活性剤の利用は分離の問題につながる。ほとんどの場合、約2 phm～約4 phmの乳化剤を利用するのが好ましい。最適の結果を達成するために必要な乳化剤の正確な量は使用する特定の乳化剤及び採用するモノマー比によって変化する。しかし、本技術分野の当業者は最適の結果を達成するために必要な乳化剤の特定の量を容易につきとめることができるであろう。

【0019】乳化重合において採用できる陰イオン性乳化剤は、カプリル酸、カプリン酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ウンデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸等のような脂肪酸及びそのアルカリ金属石鹸；アンモニア、モノ及びジアルキルアミン、置換ヒドラジン、グアニジン、及び種々の低分子量ジアミンから形成されたもののような脂肪酸のアミン石鹸；アルキル置換基を有するもののような脂肪酸の鎖置換誘導体；ナフテン酸及びその石鹸等；牛脂アルコールサルフェート、ヤシ油アルコールサルフェート、オレイルサルフェート及びラウリルサルフェートナトリウム塩等のような脂肪アルコールサルフェート；ステロールサルフェート、アルキルシクロヘキサノールのサルフェート、C₁₀～C₂₀直鎖オレフィンのようなエチレンの低ポリマー並びに他の炭化水素混合物の硫酸化生成物、エーテル、エステル、またはアミド基のような中間結合を有する脂肪酸及び芳香族アルコールの硫酸エステル（例えばアルキルベンジル（ポリエチレンオキシ）アルコール類、トリデシルエーテルサルフェートのナトリウム塩）；一般式R SO₂ C₁（式中、Rは

6

1～20個の炭素原子を有するアルキル基である。）を有するアルキルクロロスルホネートのようなアルカンシルホネート、エステル、及び塩、並びに一般式R SO₂ -OH（式中、Rは1～20個の炭素原子を有するアルキル基である。）を有するアルキルスルホネート；式R COOC₂ H₄ SO₃ H及びR OOC-CH₂-SO₃ H（式中、Rは1～20個の炭素原子を有するアルキル基である。）を有するもののようなエステルまたはエーテルでリンクされたスルホネートのような中間結合を有するスルホネート、例えばジアルキルスルホサクシネート；一般式

【化1】



（式中、Rは1～20個の炭素原子を有するアルキル基である。）とのエステル塩；アルカールスルホネートであって、アルキル基が好ましくは10～20個の炭素原子を有するもの、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのようなドデシルベンゼンスルホネート類；アルキルフェノールスルホネート；スルホン酸及び式R SO₃ Na（Rはアルキル）等の酸のようなそれらの塩；スルホンアミド、スルファミドメチレンスルホン酸；ロジン酸及びそれらの石鹸；ロジン及びロジン油のスルホン化誘導体；及びリグニンスルホネート等である。

【0020】ロジン酸石鹸は、カルボキシル化エラストマーの合成において使用される初期装填組成物中に約5重量%の濃度において、良好な結果をもって使用されている。ロジン酸のうち、約90%はアビエチン酸とイソメトリック（isometric）であり、そして他の10%はデヒドロアビエチン酸及びジヒドロアビエチン酸の混合物である。

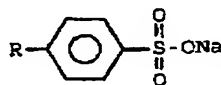
【0021】スルホネート界面活性剤が本発明の実施において特に乳化剤（石鹸）として有用である。スルホネート界面活性剤は広い種類の出所から商業的に入手できる。例えば、デュポンはAlkanol（商標）の商品名でアルキルアールスルホン酸ナトリウムを販売し、ブラウニングケミカルカンパニーはUfaryl（商標）D1-85の商品名でドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを販売し、そしてRuetgers-Nease ケミカルカンパニーはNaxonateHydro trope（商標）の商品名でクメンスルホン酸ナトリウムを販売している。使用できるスルホネート界面活性剤のいくつかの代表的な例は、トルエンキシルスルホン酸ナトリウム、トルエンスルホン酸ナトリウム、クメンスルホン酸ナトリウム、デシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、1-オクタンスルホン酸ナトリウム、テトラ

7

デカンスルホン酸ナトリウム、ペンタデカンスルホン酸ナトリウム、ヘプタデカンスルホン酸ナトリウム、及びトルエンスルホン酸カリウムを含む。

【0022】アルキルベンゼンスルホン酸の金属塩は高度に好ましい等級のスルホネート界面活性剤である。金属は一般にナトリウムまたはカリウムであり、ナトリウムが好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩は構造式：

【化2】



(式中、Rは1～約20個の炭素原子を含むアルキル基を表す。)を有する。アルキル基が約8～約14個の炭素原子を含むことが好ましい。

【0023】この合成に利用される遊離基重合技術は通常反応混合物中に遊離基開始剤を含ませることによって開始される。実際に、遊離基を生じるいかなるタイプの化合物も遊離基開始剤として利用できる。遊離基開始剤は通常約0.01phm～約1phmの範囲内の濃度で使用される。慣用される遊離基開始剤は、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ジクミル、過酸化2,4-ジクロロベンゾイル、過酸化デカノイル、過酸化ラウリル、クメンヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、アセチルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、過酸化コハク酸、ジセチルペルオキシジカルボネート、tert-ブチルペルオキシアセテート、tert-ブチルペルオキシマレイン酸、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、アセチルシクロヘキサスルホニルペルオキシド等のような種々の過酸化化合物；2-tert-ブチルアゾ-2-シアノプロパン、ジメチルアゾイソブチレート、アゾイソブチロニトリル、2-tert-ブチルアゾ-1-シアノシクロヘキササン、1-tert-アミルアゾ-1-シアノシクロヘキササン等のような種々のアゾ化合物；2,2-ビス-(tert-ブチルペルオキシ)ブタン等のような種々のアルキルペルケタルを含む。水溶性の過酸素遊離基開始剤はそのような水性重合において特に有用である。

【0024】本発明の乳化重合は典型的には約2℃～約70℃の範囲の温度で実施される。0℃より低い温度では水性重合混合物が凍結する可能性があり、70℃を超える温度では重合反応を制御するのが困難になる。重合を約5℃～約50℃の範囲内の温度で実施するのが一般に好ましい。

【0025】ほとんどの場合、重合は少なくとも約90%の高いモノマー転化率が達成されるまで継続される。一般に、少なくとも95%のモノマー転化率が達成されるまで重合を継続させるのが好ましい。約96%～約99%の範囲内のモノマー転化率が達成されるまで重合を

8

継続させるのが一般に最も好ましい。この点で重合反応は、ヒドロキノンのような慣用の重合停止剤で停止される。

【0026】重合停止剤が添加された後に、慣用の抗酸化剤をラテックスに加えるのが良い。この時点で可塑剤をラテックスに加えることも重要である。通常約1～約30phr(ゴム100重量部あたりの部数)の可塑剤が加えられる。約5～約20phrの可塑剤を添加するのが一般に好ましい。

【0027】ポリ塩化ビニル樹脂と相溶性である広い種類の可塑剤が採用できる。採用される可塑剤は通常液体状態にある。本用途に高度に適した可塑剤のいくつかの代表的な例は、ヒドロアビエチルアルコール、アビエチン酸メチル及び水素化アビエチン酸メチルのようなアビエチン誘導体；酢酸クミルフェニルのような酢酸誘導体；アジピン酸ベンジルオクチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジイソオクチル、アジピン酸ジノニル、C7～C9線状アジペート、アジピン酸ジカプリル、アジピン酸オクチルデシル(アジピン酸n-オクチル、n-デシル)、アジピン酸直鎖アルコールエステル、アジピン酸ジデシル(アジピン酸ジイソデシル)、アジピン酸ジブトキシエチル、高分子量アジペート、ポリブチレンアジペート、変性ポリブチレンアジペートのようなアジピン酸誘導体；アゼライン酸ジシクロヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-n-ヘキシル、アゼライン酸ジイソオクチルのようなアゼライン酸誘導体；ジエチレングリコールベンゾエート、ジブチレングリコールベンゾエート、ジエチレングリコールベンゾエート及びジブチレングリコールベンゾエートのブレンド、ネオペンチルグリコールジベンゾエート、グリセリルトリベンゾエート、トリメチロールエタントリベンゾエート、ペンタエリスリトールトリベンゾエート、クミルフェニルベンゾエートのような安息香酸誘導体；水素化ターフェニルのようなポリフェニル誘導体；クエン酸トリエチル、クエン酸トリ-n-ブチル、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリ-n-ブチル、クエン酸アセタールトリブチルのようなクエン酸誘導体；ブチルエポキシステアレート、アルキルエポキシステアレート、エポキシ化ブチルエステル、エポキシ化オクチルタリッジ(tallage)、エポキシ化トリグリセライド、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまわり油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化タレート(tallate)エステル、2-エチルヘキシルエポキシタレート、オクチルエポキシステアレートのようなエポキシ誘導体；商標つきのエステル及び混合エステル；クミルフェニルベンジルエーテルのようなエーテル誘導体；ブチルカルビトールホルマールのようなホルマール誘導体；フマル酸ジブチル、フマル酸ジイソオクチ

ル、フマル酸ジオクチルのようなフマル酸誘導体；混合ジアルキルグルタレート、ジクミルフェニルグルタレートのようなグルタル酸誘導体；ジエチレングリコールジペラゴネート、トリエチレングリコールジペラゴネート、トリエチレングリコールジ（2-エチルブチレート）、トリエチレングリコールジ（2-エチルヘキソエート）、トリエチレングリコールジカプリレート、テトラエチレングリコールジカプリレート、ポリエチレングリコールジ（2-エチルヘキサノエート）、ブチルフタリルブチルグリコレート、植物油脂肪酸のトリグリコールエステル、脂肪酸のトリエチレングリコールエステルのようなグリコール誘導体；混合二塩基酸エステルのような線状二塩基酸誘導体；芳香族炭化水素のような石油誘導体；2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジイソブチレートのようなイソ酪酸誘導体；ジ（2-エチルヘキシル）イソフタレート、ジイソオクチルイソフタレート、ジオクチルイソフタレートのようなイソフタル酸誘導体；ラウリン酸ブチル、1, 2-プロピレングリコールモノラウレート、エチレングリコールモノエチルエーテルラウレート、エチレングリコールモノブチルエーテルラウレート、グリセロールモノラウレート、ポリエチレングリコール-400-ジラウレートのようなラウリン酸誘導体；トリメリト酸n-オクチル、n-デシル、トリメリト酸トリ-n-オクチル-n-デシル、トリメリト酸トリイソノニル、トリメリト酸トリイソクチル、トリメリト酸トリカプリル、トリメリト酸ジイソオクチルモノイソデシル、トリメリト酸トリイソデシル、トリメリト酸トリ(C₇~C₉アルキル)、トリメリト酸トリ-2-エチルヘキシルのようなメリト酸誘導体；脂肪酸ニトリルのようなニトリル誘導体；オレイン酸ブチル、1, 2-プロピレングリコールモノオレエート、エチレングリコールモノブチルエーテルオレエート、テトラヒドロフルフリルオレエート、グリセリルモノオレエートのようなオレイン酸誘導体；塩素化パラフィン、ジエチレングリコールジペラルゴネート、トリエチレングリコールジペラルゴネート、2-ブトキシエチルジペラルゴネートのようなパラフィン誘導体；アセチルバラクミルフェノールのようなフェノキシ可塑剤；リン酸トリ-（2-エチルヘキシル）、リン酸トリブトキシエチル、リン酸トリフェニル、リン酸クレシルジフェニル、リン酸トリクレシル、リン酸トリイソプロピルフェニル、アルキルアリールホスフェート、リン酸ジフェニル-キシレニル、リン酸フェニルイソプロピルフェニルのようなリン酸誘導体；アルキルベンゼンフタレート、フタル酸ジメチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ブチルオクチル、フタル酸ブチルイソデシル、フタル酸ブチルイソヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ-（2-エチルヘキシル）、フタル酸n-オクチル-n-デシル、フタル酸ヘキシル

オクチルデシル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ブチル-エチルヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸オクチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジフェニル、フタル酸アルキルアリール及びフタル酸2-エチルヘキシルイソデシルのようなフタル酸誘導体；メチルアセチルリシノレエート、n-ブチルアセチルリシノレエート、グリセリルトリアセチルリシノレエートのようになりシノール酸誘導体；セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジブチル、及びセバシン酸ジブトキシエチルのようなセバシン酸誘導体；グリセリルトリ-アセトキシステアレート、ブチルアセトキシステアレート、メチルペンタクロステアレート、及びメトキシエチルアセトキシステアレートのようなステアリン酸誘導体；ショ糖ベンゾエートのようなショ糖誘導体；フェノールのアルキルスルホン酸エステルのようなスルホン酸誘導体；タル油のメチルエステル及びタル油のイソオクチルエステルのようなタル油誘導体；並びにテレフタル酸ジオクチルのようなテレフタル酸誘導体を含む。

【0028】可塑剤及び所望により抗酸化剤がラテックスに添加された後、乳化重合プロセスによってつくられた高度に架橋されたニトリルゴム組成物はエマルジョン（ラテックス）から回収される。このことは標準的な凝結技術を利用して達成できる。例えば、凝結は塩、酸、または両方をラテックスに加えることによって達成できる。

【0029】ニトリルゴムの凝結技術の再調査は、参照によって本明細書に組み入れられるホフマン、ウェルナー「ニトリルゴム」、ラバーケミストリーアンドテクノロジー第37巻2号第2部（1964年4月-6月）、94~96頁に示されている。これらの凝結技術の多くは本発明の高度に架橋されたニトリルゴムに有用である。酸または塩と酸とのブレンドによる凝結は通常非常に満足なものである。例えば、硫酸、塩酸、塩化ナトリウムと硫酸とのブレンド、及び塩酸とメタノールとのブレンドはニトリルゴムのエマルジョン用の凝結剤として非常に有効である。水酸化カルシウムを含まない塩化カルシウム溶液も良好な結果をもって凝結剤として使用できる。

【0030】凝結の後、過剰の石鹸及び／または電解質をゴムから除去するために洗浄が採用される。ときどき、洗浄は合成されたエラストマーのpHの調整に有用でもある。洗浄後、エラストマーは通常、脱水されそして乾燥される。

【0031】本発明の乳化重合技術によってつくられた高度に架橋されたニトリルゴムは通常、約90%より大きいゲル含量、約10%未満の膨潤指数、約10%未満のミル収縮、及び約50~約120のムーニー粘度を有する。高度に架橋されたニトリルゴムは好ましくは約95%より大きいゲル含量、約7%未満の膨潤指数、約8

11

%未満のミル収縮、及び約55～約110のムーニー粘度を有する。高度に架橋されたニトリルゴムはさらに好ましくは約5%未満のミル収縮を有する。本特許出願の目的のために、高度に架橋されたニトリルゴムのゲル含量及び膨潤指数はASTM試験方法D3618-88によって決定される。ミル収縮はASTM試験方法D1917によって決定される。

【0032】高度に架橋されたニトリルゴム組成物をポリ塩化ビニルとのブレンドを製造する場合にその取り扱いを容易にするために粉末に転化することは有利である。そのような場合、分離剤(partitioning agent)を高度に架橋されたニトリルゴム組成物に加えることが有益であろう。採用できる分離剤のいくつかの典型的な例は炭酸カルシウム、ポリ塩化ビニル樹脂、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、及びシリカを含む。炭酸カルシウムはそのような用途に利用できる高度に望ましい分離剤である。

【0033】本発明の高度に架橋されたニトリルゴム組成物はポリ塩化ビニルとブレンドされて、寸法安定性、低い圧縮永久歪、良好な低温柔軟性、及び顕著なシール特性を含む、自動車車体用シール及び建築業用途のための優秀な特性を有するゴム状組成物をつくることができる。これらのゴム状組成物は高度に架橋されたニトリルゴム組成物をポリ塩化ビニル(PVC)及び他の成分中に標準的な混合技術を利用してブレンドすることによって製造できる。高度に架橋されたニトリルゴム組成物はPVC中にブレンドされるときに粉末形態であることが高度に好ましい。

【0034】本発明の高度に架橋されたニトリルゴム組成物は、標準的な混合手順を採用することによって本発明のゴム状組成物をつくるためにポリ塩化ビニル中に容易に混合できる。例えば、高度に架橋されたニトリルゴム組成物はポリ塩化ビニル及び他の成分の中にバンバリ-ミキサー中でまたは押出機で混合できる。そのようなゴム状組成物は典型的に、ポリ塩化ビニル100重量部あたり高度に架橋されたニトリルゴム組成物約5～約300重量部を含む。そのようなゴム状組成物がポリ塩化ビニル100重量部あたり高度に架橋されたニトリルゴム組成物約50～約200重量部を含むのが典型的に好ましい。

【0035】本発明のゴム状組成物は広い種類の用途において有用である。さらに詳細には、自動車及び建築用途のためのシール及びガスケットをつくるのに使用されるとき非常に価値があることがわかった。例えば、自動車のドア及び窓用の耐候ストリップ並びに家屋及び他の建造物用の窓ガラス用シールを本発明のゴム状組成物でつくることができる。自動車及びトラック用のサンルーフのシール、ハンドルのガスケット、窓用スペーサー、鍵前シール、及びワイパーのピボットシールも本発明のゴム状組成物でつくることができる。

12

【0036】そのようなシール及びガスケットはこのゴム組成物を単に望まれる大きさ及び形に押し出すことによってつくることができる。熱可塑性樹脂加工産業において慣用される他の造形技術(射出成形)も本発明のゴム状組成物によってシール及びガスケットをつくるのに使用できる。

【0037】本発明は、単に例示の目的のためのものであって本発明の範囲または本発明が実施できる方法を限定するものではない次の実施例によって例示される。例えば、いわゆる「コア-シェル(core-shell)」乳化重合技術またはグラフト乳化重合技術がこれまでに記述した1段階の慣用の乳化重合技術のかわりに使用できる。他に特記しない限り、全ての部及び百分率は重量による。

【0038】

【実施例1】本試験において、本発明の技術を利用した「低温」乳化重合を使用して高度に架橋されたニトリルゴムを製造した。重合を5リットル容量の攪拌されたジャケット付き反応器中で実施した。

【0039】反応器に、水2531g、脂肪石鹸28.6g、 Na_3PO_4 2.6g、及び鉄/EDTAナトリウム錯塩0.44gを装填した。次に、アクリロニトリル429g、トードデシルメルカプタン1.3g、トリメチロールプロパントリメタクリレート22.75g、及びクメンヒドロペルオキシド1.04gを反応器に装填した。反応器を次に排気し、温度10℃まで冷却した。次に1,3-ブタジエン871g、続いてホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.52gを加えた。

【0040】重合中、約10℃の温度を維持した。モノマー転化率95%に達したときに、ジエチルヒドロキシルアミン0.56g及びジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム9.5gを加えることによって反応を停止した。次に残りのモノマーを除去し、そして最終のラテックスをジ第3級ブチルパラクレゾールで安定化した。

【0041】

【実施例2】本試験において、高度に架橋されたニトリルゴムを「高温」乳化重合技術を利用して合成した。採用したこの手順において、アクリロニトリル364g、第3級ドデシルメルカプタン2.6g及びトリメチロールプロパントリメタクリレート11.7gを、脱イオン水2537g、 Na_3PO_4 2.6g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.12g、 Na_2SO_4 3.25g、トリエタノールアミン0.78g、及びナフタレンスルホン酸ナトリウム塩の45%溶液65gを含む水性混合物に加えた。生じた混合物を次に5リットルの排気された反応器に装填し、続いて1,3-ブタジエン871gを加えた。

【0042】過硫酸カリウム5.2gの添加によって重合を開始した。80%のモノマー転化率が達成されるま

13

で45℃の温度で重合を進行させた。その時点でアクリロニトリル65gをゆつくりと反応器に加えた。転化率が95%に達したとき、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム5.2gを加えることによって反応を停止した。次に残りのモノマーを除去し、そして抗酸化剤[Wingsstay (登録商標) L]の添加によってラテックスを安定化した。

【0043】

【実施例3】本試験の第1段階において、「可塑剤エマルジョン」をつくった。採用した手順において、オレイン酸10.5gをジオクチルフタレート420g中に60℃で加えた。つくった混合物を次に強く攪拌しながら、脱イオン水435g中の水酸化カリウム(50%)4.9gを加えることによって中和した。つくった「可塑剤エマルジョン」を次に室温に冷却した。

【0044】実施例2においてつくった安定化されたラテックス(固体含量26%)3000gを「可塑剤エマルジョン」と1時間混合した。つくったラテックスブレンドを次に硫酸マグネシウム(MgSO₄)の水溶液の添加によって凝結させた。この回収したゴム屑を次に水で洗いそして55℃の温度で乾燥した。この屑を次に(分離剤としての)炭酸カルシウムと混合し、そして粉碎して自由に流動する粉末を得た。

【0045】

【実施例4】本試験において、実施例3に記述した手順によってつくった自由流動粉末(純粋なポリマー200部、ジオクチルフタレート11.2部、及び炭酸カルシウム6.2部を含む。)をポリ塩化ビニルコンパウンド(ポリ塩化ビニル100部(K値71)、ジオクチルフタレート38.7部、及びBa/Zn安定化剤3部を含む。)中に混合した。このコンパウンドを二軸スクリー押出機でゲル化(gelify)し、そして射出成形して、ショアA硬度84、100%モジュラス7.2MPa、引張強さ17MPa、破断点伸び380%、及び圧縮永久歪48%(70℃、22時間後にASTM D 395-89 B法にしたがって測定)を有する試験試料を得た。

【0046】比較の目的のために、実施例3に記述した手順によってつくった自由流動粉末の代わりにChemigum (登録商標) P8BAを利用して第2の組成物を製造した。つくった組成物はショアA硬度76、100%モジュラス6.1MPa、引張強さ18MPa、破断点伸び475%、及び圧縮永久歪55%(70℃、22時間後)を有した。

【0047】

【実施例5】本試験において、実施例3に記述した手順によってつくった自由流動粉末278部(純粋なニトリ

14

ルゴム200部、ジオクチルフタレート50部、及び炭酸カルシウム28部を含む)を二軸スクリー押出機を通して、乾燥ブレンドポリ塩化ビニルコンパウンド(K値90を有するポリ塩化ビニル100部、ジオクチルフタレート50部、炭酸カルシウム72部、及びBa/Zn安定化剤3部を含む)と共に可塑化(flux)した。つくったロッドを次に粗砕し、そして射出成形してショアA硬度62、100%モジュラス2.6MPa、引張強さ6.6MPa、破断点伸び330%、及び圧縮永久歪26%(70℃、22時間後にASTM D 395-89 B法にしたがって測定)を有する試験試料をつくった。

【0048】比較の目的のために、実施例3に記述した手順によってつくった自由流動粉末の代わりにChemigum (登録商標) P8BAを利用して第2の組成物を製造した。つくった組成物はショアA硬度52、100%モジュラス1.7MPa、引張強さ7MPa、破断点伸び500%、及び圧縮永久歪36%(70℃、22時間後)を有した。

【0049】

【実施例6】本試験において、K値71を有するポリ塩化ビニル100部、ジオクチルフタレート50部、及び安定化剤3部を含む乾燥ブレンドのマスターバッチをヘンシェルミキサーを使用してつくった。次に、ポリ塩化ビニル100部あたり粉末化ニトリルゴム(1mm直径)30部を加え、そしてマスターバッチをブレンドした。この混合物をロッドダイを備えたハークレオメックス(Haake Rheomex)押出機を通して1または2のパス(pass)をつくることによって可塑化した。スクリー速度45rpm、ゾーン1の温度150℃、ゾーン2の温度160℃、ゾーン3の温度170℃、及びゾーン4の温度170℃を使用して押出機を操作した。ロッドを次に粗砕し、そして分散の評価のために、生成したグラニューールを1mm厚の水平スリットダイを通して押し出した。

【0050】この結果は、実施例1につくった高度に架橋されたニトリルゴムはポリ塩化ビニル中で、実施例2でつくったニトリルゴムに比べて良好な分散挙動を与えることを示した。他の点では、実施例3でつくったジオクチルフタレートで増量されたニトリルゴムは、実施例2でつくったものと比べてより良好な分散挙動を示した。

【0051】いくつかの代表的な態様及び詳細を本発明の例示の目的のために示したが、本技術分野の当業者には本発明の目的範囲から逸脱することなく種々の変更及び修正をその中において行うことができることは明白であろう。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

B 2 9 K 27:06

(72) 発明者 ギュイ・ポール・リュバン・デュヴァル
フランス共和国75116 パリ, リュー・ギ
シャール 1